

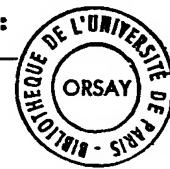
## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 128.598

N° 1.544.636

Classification internationale :

C 07 c



Composés peroxygénés.

Société dite : LAPORTE CHEMICALS LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 17 novembre 1967, à 13<sup>h</sup> 3<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 23 septembre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 44 du 31 octobre 1968.)

La présente invention se rapporte aux composés peroxygénés, et elle concerne particulièrement des compositions nouvelles contenant des peroxydes de cétones et des procédés permettant la préparation de ces compositions.

L'invention fournit des compositions contenant un ou plusieurs peroxydes de dialcoylcétones halogénées, dans lesquelles chaque groupement alcoyle fixé sur un groupement carbonyle contient de 1 à 6 atomes de carbone, ou de cycloalcoylcétones halogénées dans lesquelles le groupement cycloalcoyle contient 5 ou 6 atomes de carbone, et un ou plusieurs solvants organiques inertes choisis parmi les hydrocarbures aliphatiques et les composés contenant des groupements hydroxyles, d'éthers ou d'esters.

L'invention fournit aussi des procédés pour la production des nouvelles compositions, consistant à faire réagir l'eau oxygénée aqueuse avec une ou plusieurs dialcoylcétones halogénées dans lesquelles chacun des groupements alcoyles fixés sur un groupement carbonyle contient de 1 à 6 atomes de carbone ou une ou plusieurs cycloalcoylcétones halogénées dans lesquelles le groupement cycloalcoyle contient 5 ou 6 atomes de carbone dans un ou plusieurs solvants organiques inertes choisis parmi les hydrocarbures aliphatiques et les composés contenant des groupements hydroxyles, d'éthers ou d'esters en présence d'une source d'an moins 0,0001 atome-gramme d'ion hydrogène par mole de cétone.

On appelle ici « solvants inertes » des composés organiques qui dissolvent les nouveaux peroxydes de la présente invention et aussi les cétones halogénées de départ et qui ne réagissent pas avec ces peroxydes, avec ces cétones ou avec l'eau oxygénée. L'expression « hydrocarbures aliphatiques » utilisée ici désigne les hydrocarbures aliphatiques non substitués et ces hydrocarbures quand ils sont chlorés. Ces hydrocarbures doivent évidemment remplir les conditions spécifiées ci-dessus en ce qui concerne l'inertie et la solubilité. Avantageusement, les

solvants organiques inertes sont choisis parmi les glycols, les éthers de glycols, les esters de l'acide phthalique, les hydrocarbures, les hydrocarbures chlorés, comme le pentachloro-éthane, et les esters phosphates comme le phosphate de triéthyle. De préférence, les glycols consistent en un seul ou plusieurs des suivants : di-, tri- ou tétraméthylène-glycol, propylène-glycol, butylène-glycol, pentylène-glycol, hexylène-glycol ou dipropylène-glycol, les éthers de glycols sont le cellosolve ou le méthyl-cellulosolve et les esters de l'acide phthalique sont le phthalate de diméthyle ou le phthalate de dibutyle. Le phthalate de diméthyle est, en fait, un solvant très avantageux à utiliser dans la présente invention. La quantité de solvant utilisée dans la présente invention est supérieure à celle nécessaire pour dissoudre les peroxydes produits et les cétones de départ. De plus, la quantité de solvant utilisée est déterminée par la dilution du produit final désiré. De préférence, la quantité de solvant est telle que la teneur en oxygène disponible de la composition soit comprise entre 3,5 % et 12,1 %. De telles compositions sont particulièrement utiles pour réticulation. Quand les compositions contenant les peroxydes de cycloalcoylcétones halogénées sont préparées selon la présente invention, elles contiennent de préférence des peroxydes d'une cyclohexanone halogénée. Toutefois, les nouvelles compositions peroxydées de la présente invention contiennent de préférence des peroxydes de dialcoylcétones halogénées dont les groupements alcoyles ont de 1 à 6 atomes de carbone. Parmi ces compositions peroxydées, on trouve particulièrement utilisables celles contenant des peroxydes de méthyléthylcétones chlorées ou bromées ou des peroxydes d'acétones chlorées ou bromées.

Dans toute composition peroxydée préparée ici, le substituant halogène consiste de préférence en un seul ou, en variante, en plusieurs atomes de chlore ou de brome, de préférence de brome. En particulier, spécialement quand on désire un produit contenant essentiellement un seul composé peroxydé, un substituant chlore

ou brome est fixé sur un atome de carbone adjacent au groupement carbonyle.

La source préférée d'ion hydrogène utilisée dans les procédés selon la présente invention est un acide minéral, en particulier un acide minéral fort comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. L'acide peut être introduit dans le milieu de réaction tandis qu'il est absorbé sur un véhicule inert. En variante, une matière solide ayant une certaine teneur en ion hydrogène peut être utilisée, par exemple une argile comme celles désignées par les noms commerciaux « Fulmont XX » ou « Fulcat 14 » ou une résine échangeuse d'ions appropriée.

En variante, ou en plus, l'ion hydrogène peut être fourni par un acide organique présent *in situ* dans l'eau oxygénée aqueuse, par exemple comme conséquence de sa séparation ou comme conséquence de l'ionisation de l'eau oxygénée elle-même. L'acide peut être introduit dans le mélange de réaction à une concentration quelconque qui ne provoquera pas de carbonisation et, par exemple, il est avantageux d'introduire l'acide sulfurique dans le mélange de réaction sous la forme d'un acide aqueux d'un titre inférieur à 50 % en poids. L'acide est de préférence introduit sous la forme d'une solution aqueuse d'un titre compris entre 5 et 20 % en poids.

La source d'ion hydrogène peut être présente en quantité suffisante pour fournir jusqu'à 1,5 atome-gramme d'ion hydrogène par mole de cétone, ou même plus, mais avantageusement elle est présente en quantité suffisante pour fournir de 0,00015 à 0,05, et de préférence de 0,00018 à 0,01 atome-gramme d'ion hydrogène par mole de cétone.

L'eau oxygénée aqueuse utilisée dans les procédés de la présente invention est avantageusement d'un titre d'au moins 65 % en poids, et de préférence d'au moins 80 % en poids, par exemple en particulier entre 85 % en poids et 90 % en poids. Quand on utilise une eau oxygénée aqueuse diluée en même temps qu'un solvant hydrophile, le produit résultant peut avoir une teneur indésirable en eau et, que le solvant soit hydrophobe ou hydrophile, la présence d'une quantité considérable d'eau peut ralentir la réaction. L'eau oxygénée peut être celle produite par un procédé cyclique comportant alternativement la réduction et l'oxydation d'un composé organique intermédiaire, par exemple une anthraquinone substituée. L'eau oxygénée aqueuse est de préférence utilisée dans un rapport molaire compris entre 1 : 1 et 3 : 1 avec la quantité de cétone utilisée.

Dans les procédés de préparation des nouvelles compositions de la présente invention, la cétone est de préférence dissoute dans le solvant et la solution mise en contact avec la source d'ion hydrogène avant introduction de

l'eau oxygénée aqueuse, de préférence lentement. La solution doit être maintenue en agitation durant l'addition de l'eau oxygénée. La réaction est avantageusement conduite à une température ne dépassant pas 35 °C, et qui est de préférence maintenue entre 10 °C et 25 °C. Dans certains modes de mise en œuvre de l'invention la réaction entre la cétone et l'eau oxygénée peut ne pas être parvenue à son terme immédiatement après la fin de l'addition de l'eau oxygénée. Dans ces cas, et quand un solvant hydrophile a été utilisé, le mélange de réaction est de préférence abandonné à lui-même après la fin de l'addition de l'eau oxygénée, par exemple pendant un laps de temps de 15 minutes à 16 heures. Quand un solvant hydrophobe a été utilisé, et en particulier quand l'eau oxygénée ajoutée contient une proportion notable d'eau et quand la réaction n'est pas parvenue à son terme immédiatement après la fin de l'addition de l'eau oxygénée, le mélange de réaction est de préférence maintenu agité pendant le laps de temps supplémentaire.

Une fois la réaction terminée, l'acide résiduel et l'eau oxygénée n'ayant pas réagi peuvent être éliminés par lavage du produit à l'aide d'une solution saturée de sulfate d'ammonium quand, par exemple, l'acide utilisé est l'acide sulfurique. L'eau résiduelle peut être ensuite réduite encore par mise en contact du produit avec du sulfat de sodium anhydre ou une matière similaire. Très avantageusement, la réaction est conduite assez près de son terme et la composition résultante est ensuite traitée comme décrit ci-dessus dans une mesure suffisante pour porter la teneur en eau oxygénée résiduelle à une valeur comprise entre 0,1 % et 2,5 % du poids de la composition. Ces compositions sont particulièrement utiles pour emploi en réticulation.

Selon des modes de réalisation particulièrement avantageux, la présente invention fournit des compositions contenant des peroxydes d'une ou plusieurs dialcoylcétones bromées ou chlorées dans lesquelles chaque groupement alcoyle fixé sur un groupement carbonyle contient de 1 à 6 atomes de carbone et du phthalate de diméthyle, et aussi en particulier fournit des procédés par lesquels ces compositions sont produites, qui consistent à faire réagir une ou plusieurs dialcoylcétones bromées ou chlorées dans lesquelles chaque groupement alcoyle fixé sur un groupement carbonyle contient de 1 à 6 atomes de carbone, avec de 1 à 3 moles d'eau oxygénée, sous la forme d'une solution aqueuse d'un titre d'au moins 80 % en poids, par mole de cétone utilisée, la réaction étant conduite en présence d'une source de 0,00015 à 0,05 atome-gramme d'ion hydrogène par mole de cétone utilisée et la réaction étant conduite à une température ne dépassant pas 35 °C dans une quan-

tité de phtalate de diméthyle au moins suffisante pour dissoudre la cétone ou le peroxyde résultant à la température de réaction utilisée.

De préférence, la cétone est une acétone ou méthyléthylcétone chlorée ou bromée.

Les compositions contenant des peroxydes de cétones produites selon la présente invention, en particulier celles contenant des peroxydes correspondant aux cétones mentionnées en dernier lieu, présentent peu d'inflammabilité et présentent aussi une bonne activité dans la gélification de résines de polyesters non saturés. La présente invention fournit donc aussi des procédés pour l'utilisation de cette composition dans la gélification de résines de polyesters non saturés, par exemple celles connues sous le nom commercial « Crystio 189 » et elle comprend aussi les résines de polyesters qui ont été durcies au moyen de ces compositions.

Les exemples non limitatifs suivants montrent bien comment la présente invention peut être mise en œuvre.

*Exemple I.* — Préparation d'une composition contenant des peroxydes de chloro - acétone et ayant une teneur en oxygène disponible de 8 %.

On agite dans un bêcher 18,5 g de monochloroacétone, 52,2 g de phtalate de diméthyle et 0,02 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 5 %. On agite goutte à goutte 17,0 g d'eau oxygénée (87 % en poids) en refroidissant de manière que la température ne dépasse pas 25 °C. Le mélange de réaction est agité toute une nuit à la température ambiante et ensuite lavé à l'aide d'une solution saturée de sulfate d'ammonium et desséché sur du sulfate de sodium anhydre. La solution contenant des peroxydes chlorés résultante donne à l'analyse les résultats suivants :

	%
O <sub>2</sub> disponible .....	8,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	2,3

*Exemple II.* — Préparation d'une composition contenant des peroxydes de chloro - acétone et ayant une teneur en oxygène disponible de 12 %.

On agite dans un bêcher 18,5 g de monochloro - acétone, 17,4 g de phtalate de diméthyle et 0,02 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique aqueux à 5 %. On ajoute ensuite 17 g d'eau oxygénée (87 % en poids), goutte à goutte en une période de 20 minutes, avec refroidissement externe. La température du mélange de réaction s'élève de 15 °C à 23 °C. On agite le mélange de réaction pendant 16 heures à la température ambiante et il est ensuite lavé à l'aide d'une solution saturée de sulfate d'ammonium et desséché sur du sulfate de sodium anhydre. La solution résultante de peroxydes dans le phtalate de diméthyle donne à l'analyse les résultats suivants :

	%
O <sub>2</sub> disponible .....	12,1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	1,0

*Exemple III.* — Préparation d'une composition contenant des peroxydes de chloro - méthyléthylcétone et ayant une teneur en oxygène disponible de 4,4 %.

On agite dans un bêcher 21,2 g de 3 - chlorobutane - 2 - one, 52,2 g de phtalate de diméthyle et 0,02 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 5 %. On ajoute ensuite goutte à goutte 17 g d'eau oxygénée à 86 %, en 15 minutes, avec refroidissement externe de façon que la température du mélange de réaction ne dépasse pas 25 °C. Le mélange de réaction est agité à la température ambiante pendant 16 heures, puis lavé à l'aide d'une solution saturée de sulfate d'ammonium (1/8<sup>e</sup> en volume) et desséché sur du sulfate de sodium anhydre. La solution résultante de peroxydes dans le phtalate de diméthyle donne à l'analyse les résultats suivants :

	%
O <sub>2</sub> disponible .....	4,4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	2,5

Cette solution de peroxydes a une activité comparable à celle d'une solution à 50 % en poids de peroxyde de méthyléthylcétone (ME KP, qualité RGS, O<sub>2</sub> disponible : 13 %) dans le phtalate de diméthyle, dans la gélification catalysée par le cobalt de la résine Crystio 189. De plus, la solution de peroxyde de 3 - chloro - butane - 2 - one est bien plus difficile à enflammer que la solution à 50 % de M.E. K.P. dans le phtalate de diméthyle.

*Exemple IV.* — Préparation d'une composition contenant des peroxydes de chloro - méthyléthylcétone et ayant une teneur en oxygène disponible de 8,5 %.

21,2 g de 3 - chloro - butane - 2 - one, 17,4 g de phtalate de diméthyle et 0,02 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 5 % sont mis à réagir avec 17 g d'eau oxygénée (87 % en poids) comme décrit à l'exemple II. La solution de peroxydes lavée et desséchée donne à l'analyse les résultats suivants :

	%
O <sub>2</sub> disponible .....	8,5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	2,1

Cette solution de peroxydes est bien plus active dans la gélification catalysée par le cobalt de la résine Crystio 189 qu'une solution de MEKP (qualité RGS) d'une teneur similaire en oxygène disponible.

*Exemple V.* — Préparation d'une composition contenant un mélange de peroxydes de mono - et di - chloro - méthyléthylcétone et ayant une teneur en oxygène disponible de 10,5 %.

Un mélange de méthyléthylcétones mono - et dichlorées est préparé comme décrit par D.P. Wyman et P.R. Kaufman, J. Org. Chem. 29,

1956 (1964). On fait réagir 1 mole de méthyléthylcétone avec 1 mole de chlorure de sulfure et on recueille la fraction distillant à 102-112 °C sous 760 mm. Selon auteurs ci-dessus, cette fraction contient principalement des méthyléthylcétones dichlorées dans les proportions suivantes :

	%
3 - chloro - butane - 2 - one .....	19
3,3 - dichloro - butane - 2 - one .....	48
1,3 - dichloro - butane - 2 - one .....	27

On agite dans un bêcher 51,5 g du mélange ci-dessus de chloro - méthyléthylcétone, 39,7 g de phalate de diméthyle et 0,01 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 5 %, on ajoute goutte à goutte 40,6 g d'eau oxygénée (87 % en poids) avec refroidissement externe pour empêcher la température de dépasser 30 °C. Le mélange de réaction est agité pendant 16 heures à la température ambiante et ensuite lavé à l'aide d'une solution saturée de sulfate d'ammonium et desséché sur du sulfate de sodium anhydre. La solution de peroxydes dans le phalate de diméthyle donne à l'analyse les résultats suivants. :

	%
O <sub>2</sub> disponible .....	10,5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	1,7

*Exemple VI.* — Préparation d'une composition contenant un peroxyde de bromo - méthyléthylcétone et ayant une teneur en oxygène disponible de 8,0 %.

Un mélange de 1 - bromo - butane - 2 - one et 3 - bromo - butane - 2 - one est préparé par la réaction de brome avec la méthyléthylcétone en solution aqueuse en présence de chlorate de potassium comme décrit par J.R. Catch, D.F. Elliot, D.H. Hey et E.R.H. Jones, J. Chem. Soc. 272 (1948).

On agite dans un bêcher 229 g du mélange de 1 - bromo - butane - 2 - one et 3 - bromo - butane - 2 - one, 130 g de phtalate de diméthyle et 0,9 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 5 %.

On ajoute ensuite goutte à goutte 135 g d'eau oxygénée (86 % en poids) en 20 minutes avec refroidissement externe de façon que la température ne dépasse pas 25 °C. Le mélange de réaction est agité à la température ambiante pendant toute une nuit et ensuite lavé à l'aide d'une solution saturée de sulfate d'ammonium (1/8 du volume total) et desséché sur du sulfate de sodium anhydre. La solution de peroxyde résultante contient un peu de bromo - cétone n'ayant pas réagi détectée par ses propriétés lacrymogènes. On fait barboter de l'air à travers la solution de peroxyde à 40 °C pendant 3 heures pour éliminer dans une large mesure la bromo - cétone volatile n'ayant pas réagi. La solution résultante contenant le peroxyde donne à l'analyse les résultats suivants :

	%
O <sub>2</sub> disponible .....	8,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	2,2

L'analyse par chromatographie sur couche mince indique qu'une seule espèce de peroxyde est présente. Quand on effectue la peroxydation en utilisant la méthyléthylcétone elle-même comme matière de départ, la présence de 5 composés peroxydés dans le produit est établie par chromatographie sur couche mince.

*Exemple VII.* — Préparation d'une composition contenant des peroxydes de bromo - méthylisobutylcétone.

La méthylisobutylcétone est bromée en solution aqueuse en présence de chlorate de potassium selon la méthode de J.R. Catch et autres, J. Chem. Soc. 272 (1948). On recueille la fraction ayant un point d'ébullition de 63-65 °C sous 19 mm correspondant à la méthylisobutylcétone monobromée,  $n_{D}^{20} = 1,4614$ . La valeur rapportée pour la 1 - bromo - 4 - méthyl - pentane - 2 - one est  $n_{D}^{17} = 1,4595$  (J.R. Catch et autres, J. Chem. Soc. 278 (1948)). On pense que le produit contient un peu de la 3 - bromo - 4 - méthyl - pentane - 2 - one isomère.

On agite dans un bêcher 61,0 g de cette bromo - méthylisobutylcétone, 29,4 de phtalate de diméthyle et 0,04 cm<sup>3</sup> de solution à 5 % d'acide sulfurique. On ajoute ensuite goutte à goutte 26,5 g d'eau oxygénée (87 % en poids). Aucune élévation de température n'est observée après l'addition de la moitié de l'eau oxygénée et on porte donc à 25 °C la température des corps en réaction. On ajoute le reste de l'eau oxygénée et la température est portée à 30-35 °C pendant 1 heure. Le mélange de réaction est agité pendant toute une nuit à la température ambiante et ensuite lavé avec 1/8 de volume de sulfate d'ammonium saturé et desséché sur du sulfate de sodium anhydre. La solution de peroxydes dans le phtalate de diméthyle donne à l'analyse les résultats suivants :

	%
O <sub>2</sub> disponible .....	3,5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	0,1

*Exemple VIII.* — Comparaison du produit de l'exemple I avec une solution à 50 % de MEKP (qualité RGS) ayant une teneur en oxygène disponible de 13 % dans la gélification d'une résine non saturée.

(Voir tableau I page suivante)

$t_g$  = temps de gélification en minutes;

$t_o$  = temps nécessaire pour arriver à la température maximale;

$T_m$  °C = température maximale.

Cet exemple montre que le peroxyde de chloro - acétone présente une activité égale ou supérieure à celle du MEKP (qualité RGS) ayant

TABLEAU I

Géification de la résine Crystio 189 en utilisant 1 % de solution d'accélérateur au cobalt (solution à 1 % de cobalt sous la forme de naphthalate de cobalt dans un système white spirit/styrène).

Peroxyde ajouté à la résine	Peroxyde de chloro-acétone O <sub>2</sub> disponible : 8,0 %			MEKP RGS (50 %) O <sub>2</sub> disponible : 13,0 %		
	t <sub>g</sub>	t <sub>o</sub>	T <sub>m</sub> °C	t <sub>g</sub>	t <sub>o</sub>	T <sub>m</sub> °C
% en poids						
1	22	40	134	30	53	140
2	9,5	20	129	9,5	20	140
3	7	15	131	7,5	19	154
4	6,5	13	145	7	17	152

une teneur en oxygène disponible supérieure de plus de 50 %.

Exemple IX. — Comparaison du produit de l'exemple VI avec une solution à 50 % de MEKP (qualité RCS) ayant une teneur en oxygène

disponible de 13 % dans la géification d'une résine non saturée.

TABLEAU II

Géification de la résine Crystio 189 à 20 °C en utilisant 1 % en poids d'une solution de naphthalate de cobalt dans un système white spirit/styrène comme accélérateur (la solution contient 1 % de cobalt).

Addition de 1 % de solution de peroxyde de cétoïne	Solution de Br-MEKP (50 % env.) O <sub>2</sub> disponible : 8,0 %			MEKP RGS (50 %) O <sub>2</sub> disponible : 13,0 %		
	t <sub>g</sub>	t <sub>o</sub>	T <sub>m</sub> °C	t <sub>g</sub>	t <sub>o</sub>	T <sub>m</sub> °C
1	18	29	138	33	55	134
2	8	15	134	13	26	146
3	6,5	13	146	8,5	20	150
4	5,5	11	149	8,0	18	161

Exemple X. — Comparaison des propriétés dangereuses du produit de l'exemple I avec le MEKP (qualité RCS) dans le phtalate de diméthyle.

TABLEAU III

Essai	Peroxyde de mono-chloro-acétone O <sub>2</sub> disponible : 8,0 %	MEKP RGS O <sub>2</sub> disponible : 13,0 %
Temps d'inflammation (essai au disque) .....	232 secondes	5-10 secondes
Essai de temps de pression .....	N'atteint pas 21 kg/cm <sup>2</sup>	70 millisecondes
Essai de sensibilité à la compression adiabatique .....	50 kg/cm	10-15 kg.cm

On effectue l'essai de temps de pression en enfermant un échantillon du peroxyde dans un espace clos ayant approximativement neuf fois son volume. On enflamme ensuite l'échantillon de peroxyde et on mesure le temps nécessaire pour que la pression dans cet espace passe de 7 kg/cm<sup>2</sup> à 21 kg/cm<sup>2</sup>.

On effectue l'essai de sensibilité à la compression adiabatique en enfermant un échantillon du peroxyde avec un volume égal d'air dans un espace clos et en soumettant l'échantillon et l'air à une compression adiabatique. On mesure l'énergie nécessaire pour amorcer la combustion de l'échantillon.

Exemple XI. — Préparation d'une composition contenant un peroxyde de bromo - méthyléthylcétone.

On agite dans un bêcher 50 g du mélange de 1 - bromo - butane - 2 - one et 3 - bromo - butane - 2 - one utilisé à l'exemple VI, 29 g de phtalate de diméthyle, 29 g de dipropylène - glycol et 0,9 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique (9,8 % en poids). On ajoute ensuite goutte à goutte 50 g d'eau oxygénée (85 % en poids) avec refroidissement externe de façon à maintenir la température du mélange de réaction à 25 °C. La solution

est agitée pendant 30 minutes et ensuite on ajoute encore 33 g d'acide sulfurique (70 % en poids). Le mélange de réaction trouble est agité pendant encore 3 heures, lavé à l'aide d'un peu de solution de carbonate de sodium (5 % en poids/volume) et desséché sur du sulfate de sodium anhydre. Cette solution donne à l'analyse les résultats suivants :

	%
O <sub>2</sub> disponible .....	7,1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	1,8

L'analyse par chromatographie sur couche mince indique que cette solution contient la seule espèce peroxydée trouvée à l'exemple 6.

Exemple XII. — Comparaison des propriétés dangereuses du produit de l'exemple VI et d'une solution à 50 % de MEKP (qualité RCS) dans le phtalate de diméthyle.

TABLEAU IV

Essai	Br-MEKP	MEKP RGS
Temps d'inflammation (essai au disque) .....	300 s auto-extinction	5-10 s
Vitesse de combustion en mèche normale, cm/mn	8,4	20,3

La solution de peroxyde de bromo - méthyléthylcétone ne s'enflamme que difficilement et s'éteint spontanément. L'addition de 25 % en poids de penta - chloro - éthane rend la solution de peroxyde de bromo - méthylcétone complètement inflammable.

On effectue l'essai de temps d'inflammation en plaçant 2 cm<sup>3</sup> de la solution contenant le peroxyde sur un disque en verre fritté (40 mm de diamètre, 3 mm d'épaisseur, n° 0). On place sur le disque un bec à gaz à microjet, réglé de façon qu'il enflamme 2 cm<sup>3</sup> de dipropylène - glycol technique pur sur un disque similaire après 130 secondes. Le temps d'inflammation est celui nécessaire pour que la solution s'enflamme et pour que la flamme couvre environ la moitié de la surface du disque.

#### Résumé

L'invention concerne notamment :

1° Une composition comprenant un ou plusieurs peroxydes d'une ou plusieurs dialcoylcétones halogénées dans lesquelles chaque groupement alcoyle fixé sur un groupement carbonyle contient de 1 à 6 atomes de carbone, ou cycloalcoylcétones halogénées dans lesquelles le groupement cycloalcoyle contient 5 ou 6 atomes de carbone, et un ou plusieurs solvants organiques inertes choisis parmi les hydrocarbures aliphatiques et les composés contenant des groupements hydroxyles, d'éthers ou d'esters.

2° Une composition comme spécifiée en 1° et présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. Le solvant organique inerte comprend un ou plusieurs glycols;

b. Le solvant organique inerte comprend le di - tri - ou tétraméthylène - glycol ou propylène - glycol ou butylène - glycol ou pentylène - glycol ou hexylène - glycol ou dipropylène - glycol;

c. Le solvant organique inerte comprend un ou plusieurs éthers de glycols;

d. Le solvant organique inerte comprend le cellosolve ou le méthyl - cellosolve;

e. Le solvant organique inerte comprend un ou plusieurs esters phtalates;

f. Le solvant organique inerte comprend le phtalate de diméthyle ou le phtalate de dibutyle;

g. Le solvant organique inerte est un ester de l'acide phosphorique;

h. Le solvant organique inerte est un phosphate de tri - alcoyle;

i. Le solvant organique inerte est un hydrocarbre aliphatique chloré;

j. Le solvant organique inerte est le penta-chloro - éthane;

k. La composition contient un ou plusieurs peroxydes d'une ou plusieurs dialcoylcétones halogénées;

l. La composition contient un ou plusieurs peroxydes de méthyléthylcétones, acétones ou méthylisobutylcétones bromées ou chlorées;

m. La composition contient un ou plusieurs peroxydes de cyclohexane bromée ou chlorée;

n. Les deux atomes de carbone adjacents à chaque groupement carbonyle sont bromés ou chlorés;

o. L'halogénéation consiste en une bromation;

p. La composition comprend un ou plusieurs peroxydes d'une ou plusieurs dialcoylcétones bromées ou chlorées, chacun des groupements alcoyles fixés sur le groupement carbonyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et du phthalate de diméthyle;

q. La composition a une teneur en oxygène disponible comprise entre 3,5 % et 12,1 %;

r. La composition a une teneur en eau oxygénée résiduelle comprise entre 0,1 % et 2,5 %.

3° Un procédé de production d'une composition comme spécifiée en 1° ou 2°, qui consiste à faire réagir une solution aqueuse d'eau oxygénée avec une ou plusieurs dialcoylcétones halogénées, dans lesquelles chaque groupement alcoyle fixé sur un groupement carbonyle contient de 1 à 6 atomes de carbone, ou une ou plusieurs cycloalcoyl - cétones, dans lesquelles le groupement cycloalcoyle contient 5 ou 6 atomes de carbone, dans un ou plusieurs solvants organiques inertes choisis parmi les hydrocarbures aliphatiques et les composés contenant un ou plusieurs groupements hydroxyles, d'éthers ou d'esters et en présence d'une source de 0,0001 à 1,5 atome-gramme d'ion hydrogène par mole de cétone.

4° Des modes de mise en œuvre de ce procédé présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. La réaction est conduite en présence d'une source de 0,00015 à 0,05 atome-gramme d'ion hydrogène par mole de cétone;

b. La réaction est conduite en présence d'une source de 0,00018 à 0,01 atome-gramme d'ion hydrogène par mole de cétone;

c. L'eau oxygénée aqueuse a un titre d'au moins 80 % en poids;

d. L'eau oxygénée aqueuse a un titre d'au moins 86 % en poids;

e. Chaque mole de cétone est mise à réagir avec 1 à 3 moles d'eau oxygénée;

f. La quantité d'eau et d'eau oxygénée résiduelle présente dans la composition après achèvement à peu près complet de la réaction est réduite par des méthodes connues:

g. La réaction est conduite à une température plus élevée que 35 °C.

5° Un procédé de production de compositions contenant des peroxydes de cétones halogénées, qui consiste à faire réagir une ou plusieurs dialcoylcétones bromées ou chlorées, dans lesquel-

les chaque groupement alcoyle fixé sur un groupement carbonyle contient de 1 à 6 atomes de carbone, avec 1 à 3 moles d'eau oxygénée sous la forme d'une solution aqueuse d'eau oxygénée ayant un titre d'eau moins 80 % en poids par mole de cétone utilisée, la réaction étant conduite en présence d'une source de 0,00015 à 0,05 atome-gramme d'ion hydrogène par mole de cétone utilisée, et à une température ne dépassant pas 35 °C dans une quantité de phthalate de diméthyle au moins suffisante pour dissoudre la cétone et le peroxyde en réaction à la température de réaction utilisée.

6° Un procédé comme spécifié en 3° et 4° ou en 5° et selon lequel un solvant inert hydrocarbure chloré est introduit dans la composition résultante.

7° Un procédé pour réticuler des résines de polyesters non saturés, selon lequel on utilise une composition comme spécifiée en 1° ou 2°.

8° Un procédé comme spécifié en 7° et selon lequel on utilise aussi un composé convenable du cobalt ou du vanadium.

9° Un procédé comme spécifié en 8° et selon lequel on utilise le naphténame de cobalt.

10° Les matières résineuses produites par un procédé tel que spécifié à l'un quelconque des paragraphes 7° à 9°.

Société dite :

LAPORTE CHEMICALS LIMITED

Par procuration :

REGIMBRAU, CORRE & PAILLET